

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-512358

(43) 公表日 平成8年(1996)12月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 14/18	MKS	9166-4J	C 0 8 F 14/18
B 0 1 D 61/42		9538-4D	B 0 1 D 61/42
C 0 8 L 27/12	LGH	9166-4J	C 0 8 L 27/12
H 0 1 M 8/02		9444-4K	H 0 1 M 8/02

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願平7-509452  
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)9月14日  
 (85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)3月21日  
 (86) 国際出願番号 PCT/CA94/00497  
 (87) 国際公開番号 WO95/08581  
 (87) 国際公開日 平成7年(1995)3月30日  
 (31) 優先権主張番号 124, 924  
 (32) 優先日 1993年9月21日  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, CA, JP

(71) 出願人 バラード パワー システムズ インコーポレイティド  
 カナダ国, プリティッシュ コロンビア  
 ブイ7ビー 3エヌワイ, ノース パンク  
 ーバー, ウェスト ファースト ストリート 980, ユニット 107  
 (72) 発明者 ウェイ, ジンズー  
 カナダ国, プリティッシュ コロンビア  
 ブイ5シー 2ジー8, パーナビー, アル  
 バート ストリート 4642  
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

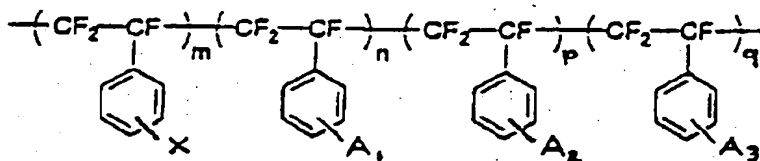
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリフルオロスチレンおよび置換トリフルオロスチレンのコポリマー組成物並びにそれから作られたイオン交換樹脂

(57) 【要約】

ポリマー組成物は $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリフルオロスチレンと様々な置換 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリフルオロスチレンとのコポリマーから得られる。これらの組成物は膜として、特にイオン交換膜としての使用に適切であり、そして最も特には、例えば、電気化学燃料電池のような電気化学用途における固体ポリマー電解質としての使用に適切である。

1.



2. 少なくとも一定量の隣接しているポリマーが架橋されている請求の範囲1記載のポリマー組成物。

4.  $m$  および  $n$  が 0 より大きい整数であり且つ  $p$  および  $q$  が両方とも 0 であり、  
 $A_1$  がフッ素であり、そして  $x$  が  $\text{SO}_3\text{H}$  であり、

5. 前記組成物が電気化学燃料電池においてイオン交換膜として用いられる請求の範囲4記載のポリマー組成物。

6.  $m$  および  $n$  が 0 より大きい整数であり、 $p$  および  $q$  が両方とも 0 であり、

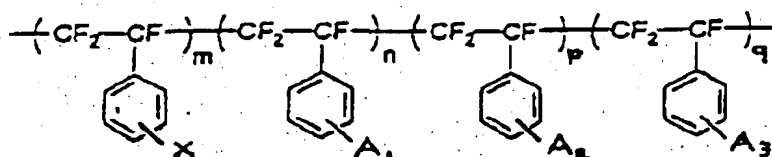
A<sub>1</sub>がCF<sub>3</sub>であり、そしてxがSO<sub>3</sub>Hであり、前記組成物が膜の形に成形されている請求の範囲1記載のポリマー組成物。

7. 前記組成物がイオン交換膜として用いられる請求の範囲6記載のポリマー組成物。

8. 前記組成物が電気化学燃料電池においてカチオン交換膜として用いられる請求の範囲7記載のポリマー組成物。

9. A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>のうちの少なくとも1個がSO<sub>3</sub>H、PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、COOH、OSO<sub>3</sub>H、OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、OArSO<sub>3</sub>H（式中、Arは芳香族である。）、NR<sub>3</sub><sup>+</sup>（式中、Rはアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。）およびCH<sub>2</sub>NR<sub>3</sub><sup>+</sup>（式中、Rはアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。）からなる群より選ばれ、そしてA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>は、存在するときには、各々xと異なる基である請求の範囲1記載のポリマー組成物。

10. 本質的に



（式中、m、n、pおよびqのうちの少なくとも2個が0より大きい

整数であり；A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>はアルキル、ハロゲン、C<sub>y</sub>F<sub>2y+1</sub>（式中、yは0より大きい整数である。）、O-R（式中、Rはアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。）、CF=CF<sub>2</sub>、CN、NO<sub>2</sub>およびOHからなる群より選ばれ；そしてxはSO<sub>3</sub>H、PO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、COOH、OSO<sub>3</sub>H、OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、OArSO<sub>3</sub>H（式中、Arは芳香族である。）、NR<sub>3</sub><sup>+</sup>（式中、Rはアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。）およびCH<sub>2</sub>NR<sub>3</sub><sup>+</sup>（式中、Rはアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。）からなる群より選ばれる。）からなるポリマー組成物。

1 1. 少なくとも一定量の隣接しているポリマーが架橋している請求の範囲10記載のポリマー組成物。

1 2.  $m$ および $n$ が0より大きい整数であり且つ $p$ および $q$ が両方とも0であり、 $A_1$ がフッ素であり、そして $x$ が $\text{SO}_3\text{H}$ であって、前記組成物が膜の形に成形されている請求の範囲10のポリマー組成物。

1 3. 前記組成物がイオン交換膜として用いられる請求の範囲12記載のポリマー組成物。

1 4. 前記組成物が電気化学燃料電池においてカチオン交換膜として用いられる請求の範囲13記載のポリマー組成物。

1 5.  $m$ および $n$ が0より大きい整数であり、 $p$ および $q$ が両方とも0であり、 $A_1$ が $\text{CF}_3$ であり、そして $x$ が $\text{SO}_3\text{H}$ であり、前記組成物が膜の形に成形されている請求の範囲10記載のポリマー組成物。

1 6. 前記組成物がイオン交換膜として用いられる請求の範囲15記載のポリマー組成物。

1 7. 前記組成物が電気化学燃料電池においてカチオン交換膜として用いられる請求の範囲16記載のポリマー組成物。

1 8.  $A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ のうちの少なくとも1個が $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{OArSO}_3\text{H}$  (式中、 $\text{Ar}$ は芳香族である。)、 $\text{NR}_3^+$  (式中、 $\text{R}$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。) および $\text{CH}_2\text{NR}_3^+$  (式中、 $\text{R}$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。) からなる群より選ばれ、そして $A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ は、存在するときには、各々 $x$ と異なる基である請求の範囲10記載のポリマー組成物。

**【発明の詳細な説明】**

トリフルオロスチレンおよび置換トリフルオロのスチレンコポリー組成物並びにそれから作られたイオン交換膜

**発明の分野**

本発明は、トリフルオロスチレンベースのポリマー組成物に関する。より詳細には、本発明は $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリフルオロスチレンと様々な置換 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリフルオロエチレンとのコポリマーから得られたポリマー組成物に関する。これらの組成物は、特に、電気化学用途、例えば、電気化学燃料電池において、固体ポリマー電解質としての使用に適切である。

**発明の背景**

燃料電池用ポリマー電解質としての用途および他の電気化学用途のために、様々な膜が開発されてきた。これらのポリマーは、通常、過フッ素化脂肪族組成物であり、例えば、米国特許第3,282,875号および第4,330,654号に記載されているものであった。これらの組成物は非常に高価な膜であり、そして第'875号特許の場合、高電流密度では低い燃料電池性能を示す傾向がある。別に、一連のポリ芳香族ベースの系は調べられており、例えば、米国特許第3,528,858号および第3,226,361号に記載されている。これらの材料は、低い耐薬品性および機械特性に悩まされ、そのことは、燃料電池の用途でのその使用を制限する傾向がある。他の材料の調査は、米国特許第3,341,366号および日本国特開昭第53-26884号に記載のように、モノマー単位 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリフルオロスチレンを含むポリマーの研究であった。しかし、これらの組成物は第'366号特許の場合に、

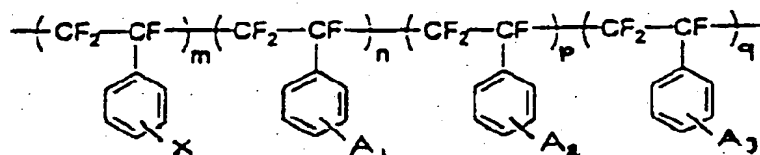
低い機械特性に、そして日本国公開公報の場合には、非常に低いポリマー収率に悩まされる。

それ故、本発明の目的は、高い収率で、良好な化学および機械特性を有する低コストのイオン交換ポリマー膜を製造することである。

本発明の目的は、また、燃料電池のような電気化学用途を含めた多くの用途における使用に適切なイオン交換ポリマー膜を製造することである。

**発明の要旨**

上記および他の目的は、



(式中、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ および $q$ のうちの少なくとも2個は0より大きい整数であり； $A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ はアルキル、ハロゲン、 $C_yF_{2y+1}$ （式中、 $y$ は0より大きい整数である。）、 $O-R$ （式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。）、 $CF=CF_2$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ および $OH$ からなる群より選ばれ；そして、 $x$ は $SO_3H$ 、 $PO_3H_2$ 、 $PO_3H$ 、 $CH_2PO_3H_2$ 、 $COOH$ 、 $OSO_3H$ 、 $OPo_3H_2$ 、 $OArSO_3H$ （式中、 $A$ は芳香族である。）、 $NR_3^+$ （式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。）および $CH_2NR_3^+$ （式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。）からなる群より選ばれる。）を含むポリマー組成物により達成される。 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ および $x$ 置換基はオルト、メタおよび／またはパラ位にあつてよい。このコポリマーは二元、三元または四元であってもよい。

$A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ 置換基は既知の手段により更に転化されることができ、例えば、 $CN$ を加水分解して $COOH$ を形成し、または、一般的な還元剤（例えば、ラネーニッケル）により還元して第一級アミンを形成し、そこで、 $A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ 置換基は「 $x$ 」タイプのイオン交換部分に更に転化されてもよい。得られたポリマー組成物は、このように、1種以上のイオン交換部分を含んでよく、そしてカチオンおよびアニオン交換部分を含んでもよい。

ポリマー組成物は、また、本質的に上記の化学単位からなることもできる。

得られるポリマー膜が膨潤を遅延するべきである用途では、隣接しているポリマーの少なくとも一定量は好ましくは架橋されている。

$m$ および $n$ が0より大きい整数であり、 $p$ および $q$ が両方とも0であり、 $A_1$ がフッ素または $CF_3$ であり、そして $x$ が $SO_3H$ であるポリマー組成物は、適切に膜に成形され、そして、電気化学燃料電池において、好ましくはイオン交換膜、最も好ましく

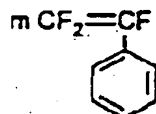
はカチオン交換膜として用いられる。

#### 図面の簡単な説明

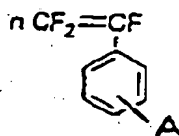
図1は、Nafion 117 (DuPontの商品名) カチオン交換膜、Dow実験用カチオン交換膜およびスルホン化 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリフルオロスチレンコポリマー膜、それぞれを用いた電気化学燃料電池において、電流密度の関数とした電圧のプロットである。

#### 好ましい態様の詳細な説明

本発明のポリマー組成物は、次の化学式



(式中、 $m$ は0より大きい整数である。)を有する $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリフルオロスチレンと、次の化学式



(式中、 $n$ は0より大きい整数であり、そしてAはアルキル、ハロゲン、 $\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$  (式中、 $y$ は0より大きい整数である。)、 $\text{O-R}$  (式中、Rはアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリアルからなる群より選ばれる。)、 $\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NO}_2$ および $\text{H}$ からなる群より選ばれる。)を有する、置換 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリフルオロスチレンからなる群より選ばれた他のモノマーとの混合物を反応させて、基礎ポリマーを形成させることにより製造される。「A」置換基はオルト、メタおよび/またはパラ位にあつてよい。

上記のモノマーはラジカル開始剤および乳化剤を含む水性媒質中で、約35~95℃の範囲の温度で、約24~74時間、不活性雰囲気下で混合される。基礎コポリマーは、スルホン化され、または、本発明の更なる態様により、基礎ポリマーは、燐酸化され、カルボキシル化され、第四級アミノアルキル化されまたはクロロメ

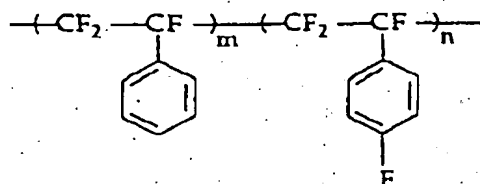
チル化され、そして更に $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{NR}_3^+$  (式中、Rはアルキルである。) または $-\text{CH}_2\text{NAr}_3^+$  (式中、Arは芳香族 (アレーン) である。) を生じるように更に変性されて、カチオンまたはアニオン交換膜を提供することができる。更に、芳香族部分はヒドロキシル基を含んでよく、それは、既存の方法により、ポリマー上に $-\text{OSO}_3\text{H}$ および $-\text{OPo}_3\text{H}_2$ カチオン交換サイトを生じるように容易に変性されうる。

カチオン交換膜を製造するために用いられる典型的なスルホン化反応において、コポリマーは適切な溶剤中に溶解され、そしてその後、クロロスルホン酸または三酸化硫黄のルイス酸塩基錯体のようなスルホン化剤と反応される。このような反応のための溶剤は塩素化脂肪族炭化水素、例えば、ジクロロエタン、テトラクロロエチレンおよびクロロホルムからなる群より選ばれることができる。コポリマー溶液は、スルホン化剤を含む溶液の添加の前に完全に均質にされる。その後、反応は約 $18^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ から溶剤の沸点までの範囲の温度で行われる。コポリマーの十分な官能化を確保するために、反応は、約1～約4時間またはそれ以上の時間続けられる。

このように調製されたコポリマーは、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリフルオロスチレン (TFS) 単独から形成されたホモポリマー材料と比較して、良好な特性、例えば、高い熱安定性、耐薬品性および良好な機械特性、例えば、引張強さを有する。

次の例は例示の目的であり、そして本発明を制限することが意図されない。例1～9は基礎コポリマーの合成を記載している。例10～21は例1～9において合成された基礎コポリマーのスルホン化を記載している。例22は、電気化学燃料電池において、本発明のスルホン化コポリマーから形成された3種のイオン交換コポリマー膜で行った試験結果を示す。

例1～4は次の基礎コポリマーの調製を示す。





(式中、 $m$ および $n$ は0より大きい整数である。)

### 例1

352mLの脱イオン水および7.05gのドデシルアミンヒドロクロリドを、メカニカルスターラーおよび還流凝縮器を具備した500mL 3つ口丸底フラスコに入れた。反応系に $N_2$ を約1/2時間通過させて $O_2$ を除去した。44.4g(0.28モル、80%)の $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリフルオロスチレン(TFS)および12.4g(0.07モル、20%)の $p$ -フルオロ $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリフルオロスチレン( $p$ -T-TFS)をフラスコに入れた。得られたエマルジョンを攪拌し、そして50°Cに加熱し、その後、0.53gの過硫酸カリウムを反応系に加えて48時間反応させた。反応の終了時に、ポリマーエマルジョンを、水性NaOH溶液(NaOH/ドデシルアミンヒドロクロリドのモル比が5:1)を含む2Lビーカーに注ぎ、そして1時間沸騰させて乳化剤を破壊した。混合物を濾過し、そしてコポリマーを、メタノールを含む別のビーカーに移し、そして2時間攪拌した。濾過後に、コポリマーをトルエン中に再溶解させ、そしてメタノール中でゆっくりと沈殿させた。白色の繊維状のコポリマーが得られ、そしてそれを真空炉内で70°C、30トルで数時間乾燥した。共重合収量は43.3g(76.2%)であり、コポリマーの固有粘度( $[\eta]$ )は30°Cでトルエン中で測定して1.58dL/gであった。

### 例2

例1と同一の手順を用いたが、200mLの脱イオン水、4.00gのドデシルアミンヒドロクロリド、25.2gのTFS(80%)、および7.04gの $p$ -F-TFS(20%)および0.30gの過硫酸カリウムを共重合において用いた。収量は21.8g(67.6%)であり、コポリマーの $[\eta]$ は1.56dL/gであった。

### 例3

200mLの脱イオン水および4.0gのドデシルアミンヒドロクロリドを、メカニカルスターラーおよび還流凝縮器を具備した500mL 3つ

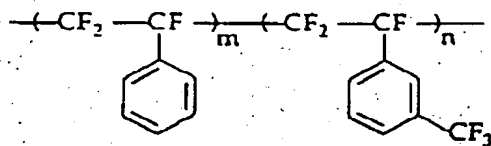
口丸底フラスコに入れた。反応系に $N_2$ を約1/2時間通過させて $O_2$ を除去した。25.2g(0.16モル、80%)のTFS、7.04g(0.04モル、20%)の $p$ -F-TFSおよび0.30gの過硫酸カリウムを反応フラスコに入れた。得られたエマルジョンを攪拌し、そして48時

間50℃に加熱した。反応の終了時に、ポリマーエマルジョンを、水性NaOH溶液(NaOH/ドデシルアミンヒドロクロリドのモル比が5:1)を含む2Lビーカーに注ぎ、そして1時間沸騰させて乳化剤を破壊した。混合物を濾過し、そしてコポリマーを、メタノールを含む別のビーカーに移し、そして2時間攪拌した。濾過後に、コポリマーをトルエン中に再溶解させ、そしてメタノール中でゆっくりと沈殿させた。白色の繊維状のコポリマーが得られ、そしてそれを真空炉内で70℃、30トルで数時間乾燥した。共重合収量は20.1g (62.3%)であり、コポリマーの固有粘度( $[\eta]$ )は1.12dL/gであった。

#### 例4

例3と同一の手順を用いたが、反応は48時間の代わりに72時間行われた。収量は18.5g (57.5%)であり、コポリマーの $[\eta]$ は1.12dL/gであった。

例5～8は次の基礎コポリマーの調製を示す。



#### 例5

例1と同一の手順を用いたが、237mLの脱イオン水、4.73gのドデシルアミンヒドロクロリド、29.8gのTFS (80%)、10.7gのm-CF<sub>3</sub>-TFS (20%) および0.35gの過硫酸カリウムを共重合において用いた。収量は29.7g (73.4%)であり、そしてコポリマーの $[\eta]$ は1.16dL/g

であった。

#### 例6

例3と同一の手順を用いたが、25.2gのTFS (80%)、9.0gのm-CF<sub>3</sub>-TFS (20%)を用い、そして反応を48時間の代わりに72時間行った。収量は19.0g (55.5%)であり、そしてコポリマーの $[\eta]$ は1.07dL/gであった。

#### 例7

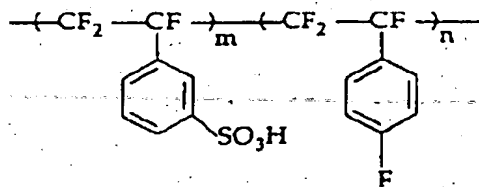
例1と同一の手順を用いたが、686mLの脱イオン水、12.7gのドデシルアミンヒ

### 例8

### 例9

含有率は、 $^{19}\text{F}$ -NMR分析で測定して45%であった。

例10および11は次のスルホン化コポリマーの調製を示す。



### 例10

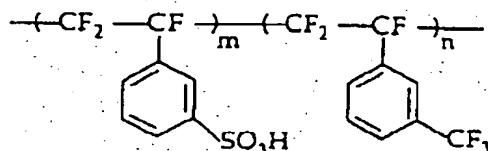
50mLのクロロホルム中の6.17mLの $\text{ClSO}_3\text{H}$ の溶液を、400mLのクロロホルム中の7.5gのTFS-p-F-TFSコポリマー(20%p-F-TFS)の溶液を含む3つ口フラスコに加えた。 $\text{ClSO}_3\text{H}$ /モノマー単位のモル比は2:1であった。反応は60°Cで4時間行われた。その後、反応混合物を、5Lの脱イオン水に移し、1時間沸騰させ、濾過し、そ

して生成物を50℃および30トルで真空炉内で乾燥した。収量は8.8gであり、スルホン化コポリマーの当量および水分含有率はそれぞれ586g/モルおよび40%であった。

#### 例11

滴下漏斗、熱電対およびメカニカルスターラーを具備した3つ口フラスコ中で、7.5gのTFS-p-F-TFSコポリマー(20%p-F-TFS)を169mLのクロロホルム中に溶解させた。10.12mLの $O=P(OEt)_3$ および9.86mLの $SO_3$ を49.8mLのクロロホルムに0℃で加えることにより、 $SO_3/O=P(OEt)_3$ 錯体を製造した。 $SO_3/O=P(OEt)_3$ のモル比は4:1であり、そして $SO_3$ /モノマー単位のモル比は5.3:1であった。この錯体を素早く滴下漏斗に移し、そして10分間にわたって混合物に加えた。反応体を60℃で4時間攪拌した。例10に記載と同一の処理手順を用いた。収量は11.4gであり、スルホン化コポリマーの当量および水分含有率はそれぞれ350g/モルおよび260%であった。

例12~21は次のスルホン化コポリマーの調製を示す。



#### 例12

例11と同一の手順を用いたが、19.4mLのクロロホルム中、3.97mLの $O=P(OEt)_3$ および3.77mLの $SO_3$ を含む $SO_3/O=P(OEt)_3$ 錯体を反応系に急速に加え、 $SO_3$ /モノマー単位のモル比は2:1であり、そして反応は室温で4時間行われた。収量は8.6gであり、そしてスルホン化コポリマーの当量および水分含有率はそれぞれ871g/モルおよび15%であった。

#### 例13

50mLのクロロホルム中の28.5mLの $ClSO_3H$ の溶液を、378mLのクロロホルム中に7.5gのTFS-m- $CF_3$ -TFSコポリマー(20%m- $CF_3$ -TFS)を含む、攪拌されている溶液に、60℃で、5分間にわたって加えた。 $ClSO_3H$ /モノマー単位のモル比は9.8:1であり

、そして反応は60℃で3時間行われた。例10に記載したのと同様の処理を行った。収量は9.5gであり、そしてスルホン化コポリマーの当量および水分含有率はそれぞれ350g/モルおよび776%であった。

#### 例14

7.5gのTFS-*m*-TFS (20%*m*-CF<sub>3</sub>-TFS) コポリマーを室温で160mLのクロロホルム中に溶解させた。63.9mLのクロロホルム中に13mLのO=P(OEt)<sub>3</sub>および12.4mLのSO<sub>3</sub>を含むSO<sub>3</sub>/O=P(OEt)<sub>3</sub>錯体を0℃で製造し、そして反応系に20秒間にわたって加えた。SO<sub>3</sub>/O=P(OEt)<sub>3</sub>のモル比は4:1であり、そしてSO<sub>3</sub>/モノマー単位のモル比は7:1であった。反応は室温において4時間行われた。例10に記載したのと同様の処理を行った。収量は12.8gであり、そしてスルホン化コポリマ

ーの当量および水分含有率はそれぞれ379g/モルおよび266%であった。

#### 例15

例14と同一の手順を用いたが、54.8mLのクロロホルム中に11.1mLのO=P(OEt)<sub>3</sub>および10.7mLのSO<sub>3</sub>を加えることによりSO<sub>3</sub>/O=P(OEt)<sub>3</sub>錯体を0℃で製造した(SO<sub>3</sub>/モノマー単位のモル比は6:1であった。)。収量は9.9gであり、そしてスルホン化コポリマーの当量および水分含有率はそれぞれ399g/モルおよび151%であった。

#### 例16

例14と同一の手順を用いたが、49.8mLのクロロホルム中に10.1mLのO=P(OEt)<sub>3</sub>および9.9mLのSO<sub>3</sub>を加えることによりSO<sub>3</sub>/O=P(OEt)<sub>3</sub>錯体を0℃で製造した(SO<sub>3</sub>/モノマー単位のモル比は5.6:1であった。)。スルホン化コポリマーの当量および水分含有率はそれぞれ437g/モルおよび156%であった。

#### 例17

例14と同一の手順を用いたが、38.7mLのクロロホルム中に7.9mLのO=P(OEt)<sub>3</sub>および7.5mLのSO<sub>3</sub>を加えることによりSO<sub>3</sub>/O=P(OEt)<sub>3</sub>錯体を0℃で製造した(SO<sub>3</sub>/モノマー単位のモル比は4.2:1であった。)。収量は12.3gであり、そしてスルホン化コポリマーの当量および水分含有率はそれぞれ463g/モルおよび81%であった。

#### 例18

例14と同一の手順を用いたが、29.0mLのクロロホルム中に6.0mLの $O=P(OEt)_3$ および5.7mLの $SO_3$ を加えることにより $SO_3/O=P(OEt)_3$ 錯体を $0^{\circ}C$ で製造した( $SO_3$ /モノマー単位のモル比は3.2:1であった。)。収量は9.7gであり、そしてスルホン化コポリマーの当量および水分含有率はそれぞれ594g/モルおよび42%であった。

#### 例19

例14と同一の手順を用いたが、24.2mLのクロロホルム中に5.0mLの $O=P(OEt)_3$ および4.7mLの $SO_3$ を加えることにより $SO_3/O=P(OEt)_3$ 錯体を $0^{\circ}C$ で製造した( $SO_3$ /モノマー単位のモル比は2.6:1であった。)。収量は9.1gであり、そしてスルホン化コポリマーの当量および水分含有率はそれぞれ825g/モルおよび21%であった。

#### 例20

例14と同一の手順を用いたが、19.4mLのクロロホルム中に4.0mLの $O=P(OEt)_3$ および3.8mLの $SO_3$ を加えることにより $SO_3/O=P(OEt)_3$ 錯体を $0^{\circ}C$ で製造した( $SO_3$ /モノマー単位のモル比は2.1:1であった。)。収量は8.5gであり、そしてスルホン化コポリマーの当量および水分含有率はそれぞれ915g/モルおよび13%であった。

#### 例21

例14と同一の手順を用いたが、9.7mLのクロロホルム中に2.0mLの $O=P(OEt)_3$ および1.9mLの $SO_3$ を加えることにより $SO_3/O=P(OEt)_3$ 錯体を $0^{\circ}C$ で製造した( $SO_3$ /モノマー単位のモル比は1.1:1であった。)。収量は9.1gであり、そしてスルホン化コポリマーの当量および水分含有率はそれぞれ31,000g/モルおよび2%であった。

#### 例22

スルホン化TFS- $m$ -CF<sub>3</sub>-TFSコポリマー膜の3種のシートの各々の両側の主要表面を2枚のカーボン紙電極に、室温で10,000ポンドの圧力で結合した。これらの膜/電極アセンブリ(MEA)をBallard Mark IV単一セル燃料電池で試験した(米国特許第4,988,583号;第5,108,849号;第5,170,124号;第5,176,966号および第5,200,278号参照、これら全てを参照により実体部分を取り入れる。)。試験した3種のスルホン化コポリマー膜(BAM3G01、BAM3G02およびBAM3G03)の結果を下記の表1に示す。

表1

Ballard Mark IV 燃料電池におけるTFS-m-CF<sub>3</sub>-TFS コポリマー膜の性能

アンペア/ft <sup>2</sup>	電池電圧(V)		
	BAM3G01	BAM3G02	BAM3G03
100	0.827	0.821	0.818
200	0.783	0.775	0.766
300	0.739	0.736	0.719
400	0.711	0.697	0.669
500	0.670	0.647	0.613
600	0.638	0.612	0.533
700	0.603	0.575	0.461
800	0.573	0.540	0.255
900	0.533	0.498	0.165
1000	0.494	0.438	-
1100	0.452	0.374	-
1200	0.393	0.355	-
1300	0.263	-	-

試験した3種のスルホン化コポリマー膜は次の特性を有した。

BAM3G01:当量427;水含有率:145%;MEAの寿命:500アンペア/ft<sup>2</sup>で329時間

BAM3G02:当量447;水含有率:104%;MEAの寿命:500アンペア/ft<sup>2</sup>で4061時間(ガスケットの付いたMEA)

BAM3G03:当量470;水含有率:91%;MEAの寿命:500アンペア/ft<sup>2</sup>で318時間

3種のスルホン化コポリマー膜が試験される燃料電池に次の操作条件を用いた。

温度=70℃、

空気およびH<sub>2</sub>反応体の両方の反応体インレット圧力24psi

理論量比:2.0空気および1.5H<sub>2</sub>

図1は、それぞれDuPont Nafion 117カチオンイオン交換膜、DuPont実験用カチオン交換膜(XUS 13204. 10の商品名)および上記の例22のBAM3G01のスルホン化 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリフルオロスチレンコポリマー膜を用いた電気化学燃料電池における電流密度に対する電圧のプロットである。図1に示すように、スルホン化 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリフルオロスチレンコポリマー膜は800アンペア/ft<sup>2</sup>より高い電流密度で、Dow膜よりも高い電池の電圧を達成した。Dow膜は、全ての電流密度でNafion 117膜よりも高い電圧を達成した。更に、本発明のスルホン化コポリマーは、電気化学燃料電池試験スタンドで、4000時間を越える長い寿命を有する。

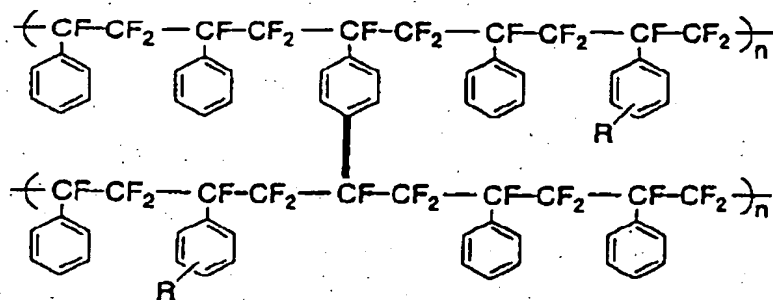
$\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリフルオロスチレン(TFS)および $m$ -CF<sub>3</sub>- $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリフルオロスチレン( $m$ -CF<sub>3</sub>-TFS)から形成されたコポリマーは80%を越える収率が得られた。

本発明のスルホン化コポリマーは次の更なる利点を有する。

1. アレーン基の存在のために、広く様々な異なるイオン交換官能基を導入する融通性がある。
2. 同一の基礎ポリマーから出発して、異なる当量の多くの一連の膜を製造することができる。
3. これらのコポリマーは様々な普通溶剤、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよびN-メチルピロリドンに可溶性であるという点で加工性がある。
4. 物性および機械特性を改良するために、ジビニルベンゼンポリスチレンを調製するときに用いられるような従来の技術を用いて架橋を導入することができる。

本発明に含まれるタイプの架橋ポリマーは次の化学式を有する。





(式中、 $n$ は0より大きい整数であり、そして $R$ はフッ素または $CF_3$ である。)

電気化学燃料電池のためのイオン交換膜として、ここに記載したスルホン化コポリマー膜の利用性に加えて、次の更なる利用性も考えられる。

1. プロトン交換膜をベースとした水電気分解、これは水素/酸素電気化学燃料電池に用いられる化学反応の逆化学反応を行う。
2. クロルアルカリ電気分解、これは典型的には、副生成物として水素とともに塩素および水酸化ナトリウムを製造するためのブライン溶液の電気分解を行う。
3. スルホン化コポリマー膜の化学不活性および高い導電性のために、従来の電池における電極セパレーター。
4. イオン選択電極、特に $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 等の特定のイオンの電位差測定のために用いられるもの。イオン交換膜の導電性が湿度とともに変化するので、これらのコポリマーは湿度センサーのためのセンサー材料としても用いられることができるであろう。
5. イオン交換クロマトグラフィーによる分離のためのイオン交換材料。典型的なこのような用途は水の脱イオン化および脱塩（例えば、重金属で汚染された水の精製）、イオン分離（例えば、希土類金属イオン、超ウラン元素）および阻害イオン種の除去である。
6. 分析用予備濃縮技術(ドナン透析(Donnan Dialysis))において用いられるイオン交換膜。この技術は、典型的には、分析されるべき希薄イオン種を濃縮するための分析化学処理において用いられる。
7. 電気透析におけるイオン交換膜。ここで、膜は電流の動力下で、イオン

溶液の成分を分離するために用いられる。電気分解用途は、工業規模の塩水の脱塩、ボイラーフィードのメイクアップおよび化学処理水の調製、糖溶液の脱灰、柑橘類ジュースの脱酸性化、アミノ酸の分離等を含む。

8. 透析用途の膜。ここで、溶質は、濃度勾配により、膜の片側（フィード側）から反対側に拡散する。溶質間の分離は、分子サイズの違いから生じる膜を横断する拡散速度の違いの結果として行われる。このような用途は、血液透析（人口腎臓）およびビールからのアルコールの除去を含む。

9. ガス分離（ガス透過）および浸透気化（液体浸透）技術における膜。

10. 水分離、次に排水溶液から酸および塩基の回収において用いられる両性膜。

本発明の特定の要素、態様および用途を示したが、勿論、変更は特に上記の教示から当業者によりなされることができるので、本発明はそれらに限定されないと理解されるべきである。それ故、本発明の範囲に当たる特徴を取り入れたこのような変更を網羅するように、添付の請求の範囲が考慮される。

【図1】

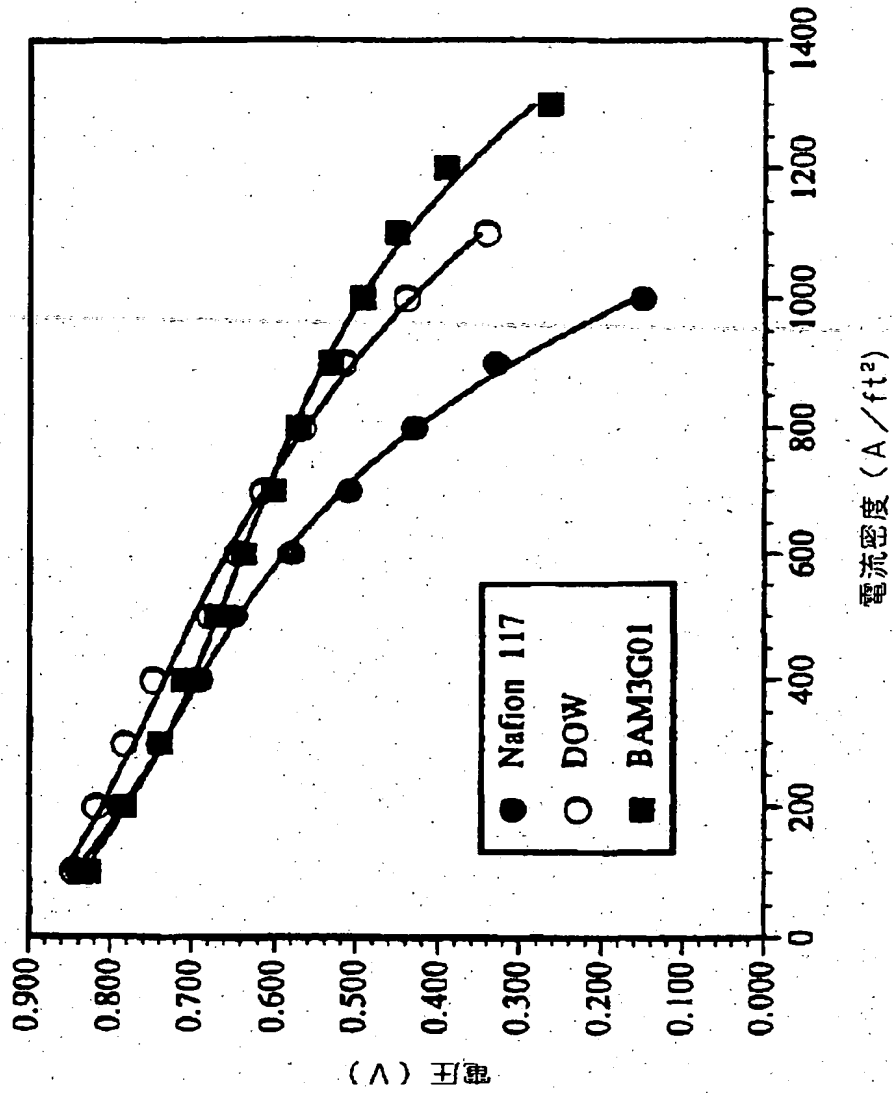


Figure 1.

## 【手続補正書】

【提出日】 1996年6月3日

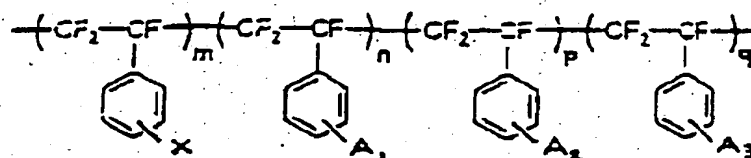
## 【補正内容】

(1)発明の名称を『トリフルオロスチレンおよび置換トリフルオロスチレンのコポリマー組成物並びにそれから作られたイオン交換樹脂』と補正します。

(2)請求の範囲を別紙の通りに補正します。

## 請求の範囲

1.



(式中、 $m$ が0より大きい整数であり、且つ、 $n$ 、 $p$ および $q$ のうちの少なくとも1個が0より大きい整数であり； $A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ はアルキル、ハロゲン、 $C_yF_{2y+1}$ （式中、 $y$ は0より大きい整数である。）、 $O-R$ （式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。）、 $CF=CF_2$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ および $OH$ からなる群より選ばれる；そして $x$ は $SO_3H$ 、 $PO_3H_2$ 、 $CH_2PO_3H_2$ 、 $COOH$ 、 $OSO_3H$ 、 $OPO_3H_2$ 、 $OArSO_3H$ （式中、 $Ar$ は芳香族である。）、 $NR_3^+$ （式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。）および $CH_2NR_3^+$ （式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。）からなる群より選ばれる。）を含むポリマー組成物。

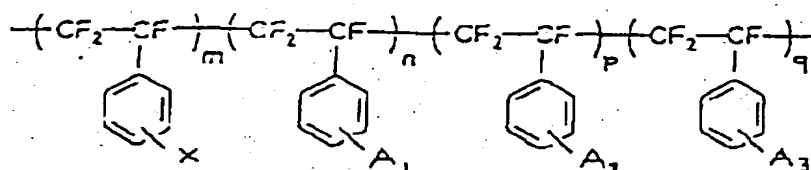
2. 少なくとも一定量の隣接しているポリマーが架橋されている請求の範囲1記載のポリマー組成物。

3.  $m$ が0より大きい整数であり且つ $p$ および $q$ が両方とも0であり、 $A_1$ がフッ素および $CF_3$ からなる群より選ばれる、そして $x$ が $SO_3H$ である請求の範囲1記載のポリマー組成物を含むポリマー膜。

4. 請求の範囲3記載のポリマー膜を含むイオン交換膜。

5. 請求の範囲4記載のイオン交換膜を含む電気化学燃料電池。

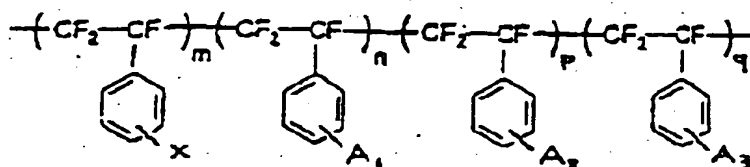
6.



(式中、 $m$ が0より大きい整数であり、且つ、 $n$ 、 $p$ および $q$ のうちの少なくとも1個が0より大きい整数であり； $A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ はアルキル、ハロゲン

、 $C_yF_{2y+1}$  (式中、 $y$ は0より大きい整数である。)、 $O-R$  (式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。)、 $CF=CF_2$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $OH$ 、 $SO_3H$ 、 $PO_3H_2$ 、 $CH_2PO_3H_2$ 、 $COOH$ 、 $OSO_3H$ 、 $OPO_3H_2$ 、 $OArSO_3H$  (式中、 $Ar$ は芳香族である。)、 $NR_3^+$  (式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。) および  $CH_2NR_3^+$  (式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。) からなる群より選ばれ；ここで、 $A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ のうちの少なくとも1個は $SO_3H$ 、 $PO_3H_2$ 、 $CH_2PO_3H_2$ 、 $COOH$ 、 $OSO_3H$ 、 $OPO_3H_2$ 、 $OArSO_3H$  (式中、 $Ar$ は芳香族である。)、 $NR_3^+$  (式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。) および  $CH_2NR_3^+$  (式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。) からなる群より選ばれ；そして  $x$  は  $SO_3H$ 、 $PO_3H_2$ 、 $CH_2PO_3H_2$ 、 $COOH$ 、 $OSO_3H$ 、 $OPO_3H_2$ 、 $OArSO_3H$  (式中、 $Ar$ は芳香族である。)、 $NR_3^+$  (式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。) および  $CH_2NR_3^+$  (式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。) からなる群より選ばれ；そして  $A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ が  $x$  と異なる。) を含むポリマー組成物。

7. 本質的に



(式中、 $m$ が0より大きい整数であり、且つ、 $n$ 、 $p$ および $q$ のうちの少なくとも1個が0より大きい整数であり； $A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ はアルキル、ハロゲン、 $\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$ （式中、 $y$ は0より大きい整数である。）、 $\text{O---R}$ （式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。）、 $\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NO}_2$ および $\text{OH}$ からなる群より選ばれる；そして $x$ は $\text{SO}_3$ 、

$\text{H}$ 、 $\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{OA}_r\text{SO}_3\text{H}$ （式中、 $A_r$ は芳香族である。）、 $\text{NR}_3^+$ （式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。）および $\text{CH}_2\text{NR}_3^+$ （式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。）からなる群より選ばれる。）からなるポリマー組成物。

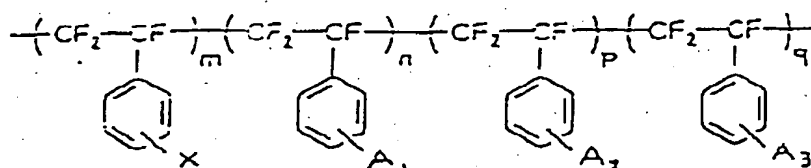
8. 少なくとも一定量の隣接しているポリマーが架橋されている請求の範囲7記載のポリマー組成物。

9.  $m$ が0より大きい整数であり、 $n$ が0より大きい整数であり且つ $p$ および $q$ が両方とも0であり、 $A_1$ がフッ素および $\text{CF}_3$ からなる群より選ばれ、そして $x$ が $\text{SO}_3\text{H}$ である請求の範囲7記載のポリマー組成物を含むポリマー膜。

10. 請求の範囲9記載のポリマー膜を含むイオン交換膜。

11. 請求の範囲10記載のイオン交換膜を含む電気化学燃料電池。

12. 本質的に

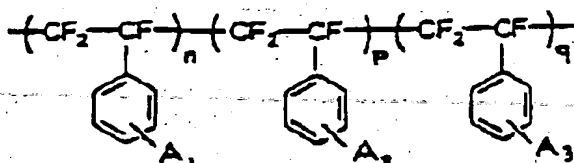


(式中、 $m$ が0より大きい整数であり、且つ、 $n$ 、 $p$ および $q$ のうちの少なくとも1個が0より大きい整数であり； $A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ はアルキル、ハロゲン、

$C_yF_{2y+1}$  (式中、 $y$ は0より大きい整数である。)、 $O-R$  (式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。)、 $CF=CF_2$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $OH$ 、 $SO_3H$ 、 $PO_3H_2$ 、 $CH_2PO_3H_2$ 、 $COOH$ 、 $OSO_3H$ 、 $OPO_3H_2$ 、 $OArSO_3H$  (式中、 $Ar$ は芳香族である。)、 $NR_3^+$  (式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。) および  $CH_2NR_3^+$  (式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。) からなる群より選ばれ；ここで、 $A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ のうちの少なくとも1個は $SO_3H$ 、 $PO_3H_2$ 、 $CH_2PO_3H_2$ 、 $COOH$ 、 $OSO_3H$ 、 $OPO_3H_2$ 、 $OArSO_3H$  (式中、 $Ar$ は芳香族である。)、 $NR_3^+$  (式中、 $R$ はアルキル、ペル

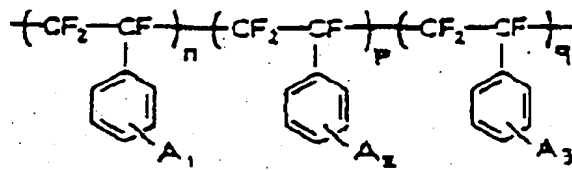
フルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。) および  $CH_2NR_3^+$  (式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。) からなる群より選ばれ；そして  $x$  は  $SO_3H$ 、 $PO_3H_2$ 、 $CH_2PO_3H_2$ 、 $COOH$ 、 $OSO_3H$ 、 $OPO_3H_2$ 、 $OArSO_3H$  (式中、 $Ar$ は芳香族である。)、 $NR_3^+$  (式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。) および  $CH_2NR_3^+$  (式中、 $R$ はアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群より選ばれる。) からなる群より選ばれ；そして  $A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ が  $x$  と異なる。) からなるポリマー組成物。

### 1.3.



(式中、 $n$ 、 $p$ および $q$ のうちの少なくとも1個が0より大きい整数であり；そして  $A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ は $O-R$  (式中、 $R$ は $C_yH_{2y+1}$ および $C_yH_{2y+1}$  (式中、 $y$ は3より大きい整数である。)) 並びにアリールからなる群より選ばれる。)、 $CF=CF_2$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ および $OH$ からなる群より選ばれる。) を含むポリマー組成物。

## 14. 本質的に



(式中、 $n$ 、 $p$ および $q$ のうちの少なくとも1個が0より大きい整数であり；そして $A_1$ 、 $A_2$ および $A_3$ は $\text{O}-\text{R}$  (式中、 $\text{R}$ は $\text{C}_y\text{H}_{2y+1}$ および $\text{C}_y\text{H}_{2y+1}$  (式中、 $y$ は3より大きい整数である。)並びにアリールからなる群より選ばれる。)および $\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NO}_2$ および $\text{OH}$ からなる群より選ばれる。)からなるポリマー組成物。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. application No.

PCT/CA 94/00497

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC6: C08F 212/14, H01M 8/10 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC6: C08F, H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 3341366 (R.B. HODGDON, JR., ET AL), 12 Sept 1967 (12.09.67)	1-18
	---	
A	US, A, 4012303 (VINCENT F. D'AGOSTINO ET AL), 15 March 1977 (15.03.77)	1-18
	-----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
15 December 1994		06.01.95
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  JACK HEDLUND

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

26/11/94

International application No.

PCT/CA 94/00497

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3341366	12/09/67	BE-A- 668486	16/12/65
		CH-A- 463462	00/00/00
		DE-A,B,C 1570681	12/03/70
		FR-A- 1452148	00/00/00
		GB-A- 1096879	00/00/00
		NL-A- 6510859	21/02/66
		US-A- 3442825	06/05/69
US-A- 4012303	15/03/77	BE-A- 836970	22/06/76
		DE-A- 2558393	24/06/76
		FR-A- 2295982	23/07/76
		GB-A- 1498990	25/01/78
		JP-A- 51089881	06/08/76
		NL-A- 7514956	25/06/76
		SE-A- 7514517	24/06/76
		US-A- 4107005	15/08/78
		US-A- 4113922	12/09/78

## フロントページの続き

- (72)発明者 ストーン, チャールズ  
カナダ国, プリティッシュ コロンビア  
ブイ6アール 3ティー4, パンクーバ  
ー, ハイバリー ストリート 2775
- (72)発明者 ステック, アルフレッド イー.  
カナダ国, プリティッシュ コロンビア  
ブイ7ブイ 3エイチ7, ウェスト パン  
クーパー, ウェストリッジ アベニュー  
3956